

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-243085

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) IntCl⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/308

H 0 1 L 21/308

F

C 0 9 K 13/08

C 0 9 K 13/08

C 2 3 F 1/16

C 2 3 F 1/16

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-325329

(22) 出願日 平成10年(1998)11月16日

(31) 優先権主張番号 08/975755

(32) 優先日 1997年11月21日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先権主張番号 09/137179

(32) 優先日 1998年8月20日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州
アーモンク (番地なし)

(71) 出願人 593062337

シーメンス・アクチエンゲゼルシャフト
ドイツ国ミュンヘン80333、ヴィッテルス
バッハープラッツ2

(74) 代理人 弁理士 山本 仁朗

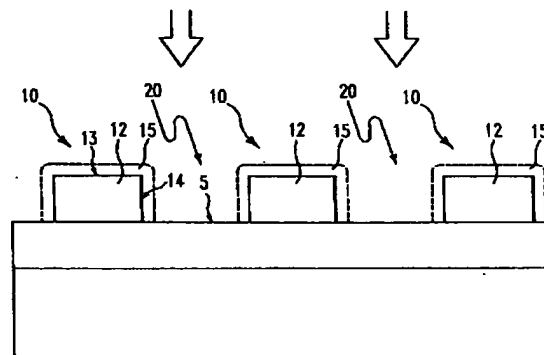
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エッチング剤組成

(57) 【要約】

【課題】 基体または導電性材料、特にアルミニウム線をその上に有する集積回路チップ、からポリマ残留物およびバイア残留物を有効に除去する。

【解決手段】 エッチング剤組成は約0.01ないし約15重量パーセントの硫酸、約0.01ないし約20重量パーセントの過酸化水素または約1ないし約30ppmのオゾン、および約0.1ないし約100ppmのフッ化水素酸を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】約0.01ないし約15重量パーセントの硫酸と、

約0.1ないし約100ppmのフッ化物含有化合物と、

約0.01ないし約20重量パーセントの過酸化水素または約1ないし約30ppmのオゾンと、
を含む組成の水溶液中のエッチング剤。

【請求項2】フッ化物含有化合物がフッ化水素酸である請求項1に記載のエッチング剤。

【請求項3】約1ないし約10重量パーセントの硫酸と、

約1ないし約10重量パーセントの過酸化水素と、

約10ppmのフッ化水素酸と、

を含む請求項2に記載のエッチング剤。

【請求項4】約5重量パーセントの硫酸と、

約12重量パーセントの過酸化水素と、

約10ppmのフッ化水素酸と、

を含む請求項2に記載のエッチング剤。

【請求項5】脱イオン水を含む請求項1に記載のエッチング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエッチング剤の組成に関し、特に以前の金属反応性イオン・エッチングプロセスに起因して残存する無機ポリマを除去することができる組成に関する。更に、本発明は本発明のエッチング剤組成を用いることにより、このようなポリマ残存物を除去する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】大型の集積回路における金属化のためにアルミニウム及びアルミニウム合金が用いられることが屢々ある。アルミニウム合金は電気移動効果の可能性を低減するために少量の銅を含む合金である。電子移動ではデバイスに印加される電流がアルミニウム原子の移動を引き起こす。接触ホールに生じることがある電氣的スパイクの発生を最小にするために少量のシリコンまたはチタンがアルミニウムに添加されている。

【0003】金属化パターンを形成するために、一連の処理ステップが実施される。これには、アルミニウムを含む層を付着するステップ、このアルミニウム含有層をフォトレジスト・フィルムで被覆するステップ、例えば、フォトレジスト・フィルムの選択された部分にマスクまたは格子を通して光を露光するなどの方法により、フォトレジスト・フィルムに所要の所定のパターンを作るステップ、用いられたレジストのタイプに応じてフォトレジスト・フィルムの露光部分または未露光部分を除去するステップ、および最後に残ったフォトレジスト・フィルムによってマスクされていない領域にあるアルミニウム層またはアルミニウム合金層を除去するステッ

プ、が含まれる。次に残存するフォトレジスト・フィルムが除去される。

【0004】更に具体的に述べると、半導体デバイスにおけるBEOL配線または相互接続のためのアルミニウム／銅金属線は反応性イオン・エッチング・プロセスによって現在では描かれる。このようなプロセスはアルミニウム／銅金属層をフォトレジストでパターン化し、次に、露呈されたアルミニウム／銅層をエッチングにより取り去るために塩化硼素、HClガス、Cl₂、または塩素を含むその他の任意の反応性の種を用いる塩素を含む環境中で反応性イオン・エッチング(RIE)することを含んでいる。しかしながら、このようなエッチング・プロセスは金属線の周りに残留物を残し、これはアルミニウムの複合性の重合体酸化物がそれに含まれる塩素により無機マトリクスになったものから成る。これは一般に側壁ポリマ残留物と呼ばれ、これの存在は雰囲気または湿度などの環境に曝されたときにAl/Cu線の腐食のやっかいな原因となる。更に、微量の塩素でも長時間にわたってアルミニウム酸化物の不動態化層をブレークダウンしてその下のアルミニウムを腐食させる。フッ化物含有化合物、特にフッ化水素酸の使用は一般に金属線、特にアルミニウム、の品質を劣化させる傾向があるのでこれまでは避けられてきた。

【0005】更に、RIEプロセスの後、側壁ポリマが半導体ウエハー表面に残存する。ポリマ・レールとしても知られるこの側壁ポリマはその性質上無機物であり、アルミニウム、シリコン、チタン、酸素、炭素、及び塩素を含む種々の化学的成分を有する。これらの成分の各々は半導体ウエハー機能と反応し、または干渉する傾向があるので、この側壁ポリマを除去することが望ましい。事後の金属RIEクリーニング処理がクロム酸／磷酸エッチングまたは溶剤ベースの化学的方法を用いて現在のところ行われている。しかしながら、溶剤ベースの化学的方法における1つの一般的な化学的成分はアミンであり、これはある種のフォトレジストに問題を生じることがある。ポリマ・レールを除去しようとする試みとして希釈硫酸および過酸化水素混合液に基づく解決策が導入されている。例えば、図1に示すように半導体チップのアレイ領域よりも密度の低い金属線を有する隔離された金属パッドがある領域、および酸化シリコンが支配的である周囲の領域において、現在の方法は完全に首尾良く行くものとはいえない。図1は本発明の溶液の使用が指示されるような状況を示す。

【0006】図1において、ウエハーはRIEプロセスを受けた後の状態で示されている。RIEプロセスの方向は矢印で示されている。図示の構造10は多層からなるものであって良い。例えば、酸化物層11、および導電層12が存在しても良い。RIEプロセスは導電層の部分を選択的に除去して酸化物層を露呈する。従って、酸化物11の表面5には全くまたは少ししか残留物は残

らない。この場合、RIEプロセスは矢印で示されたように表面5に向けられた。しかしながら、この構造10はその側壁13及び頂部14を覆う固体フィルム15を含むことがある。

【0007】このかわりに、図2に示すように、ポリマのエッチングを含まない処理ステップにはこのエッチング剤が役に立つ。例えば、酸化物層にはその前に形成されて充填されているバイア25がある場合がある。バイア25を充填する材料は導電性材料であるのが望ましい。バイアはウエハーの異なるレベル間の電気的連絡を

与えることができる。本発明のエッチング溶液はバイア25まで開いているバイア20から多くのタイプの残留物質をクリーニングするためにも役に立つ。残留物質には、酸素、シリコン、炭素、および下にある導電層の要素が含まれるが、これらに限られるものではない。

【0008】従って、この側壁ポリマ残留物およびポリマ・レールを除去するための方法が望まれる。より一般的な方法の1つはクロム酸/リン酸浴を用いている。しかしながら、此の方法は何とか有効なだけである。更に、クロム酸/リン酸浴はアルミニウム、特に一般的に存在しているタングステン・スタッドの近くのアルミニウムを電気化学的にエッチしてアルミニウム金属層の劣化を生じる傾向がある。

【0009】従って、側壁ポリマおよびバイアの残留物を除去することができ、導電性材料、特にアルミニウム、を不所望な程度までエッチしないで側壁ポリマ残留物を除去するエッチング・プロセスを提供することが望まれる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基体または導電性材料、特にアルミニウム線をその上に有する集積回路チップ、からポリマ残留物およびバイア残留物を有効に除去することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明はバイアの残留物を除去することができてしかもアルミニウム線またはその他の導電性材料から作られた線に有害な影響を与えないエッチング剤組成を提供する。更に、本発明のエッチング組成は環境的観点からも十分に受け入れられるものである。更に、このエッチング組成は、アレイ領域に比べてシリコン濃度が高いことがある隔離された領域にある金属線に付着した無機ポリマを除去するのに特に役に立つ。

【0012】本発明のエッチング剤組成は約0.01ないし約15重量パーセントの硫酸、約0.01ないし約20重量パーセントの過酸化水素または約1ないし約30ppmのオゾン、および約0.1ないし約100ppmのフッ化水素酸を含む水溶液である。

【0013】本発明のもう1つの側面は基体からポリマおよびバイア残留物を除去することに関するもので、こ

れは約0.01ないし約15重量パーセントの硫酸、および約0.01ないし約20重量パーセントの過酸化水素または約1ないし約30ppmのオゾンを含む水溶液を基体に接触させることを含む。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のエッチング剤組成は約0.01ないし約15重量パーセント、好ましくは約1ないし約10重量パーセントの硫酸、約0.01ないし約20重量パーセントの過酸化水素、約0.1ないし約100ppmのフッ化水素酸または約0.1ないし約30ppm、好ましくは約5ないし約20ppmのオゾン、および実質的に水である残余を含む水溶液である。より好ましくは、この水溶液は約0.1ないし約100ppmのフッ化物含有化合物、好ましくはフッ化水素酸、を含む。フッ化物含有化合物がフッ化水素酸である必要はない。フッ化物含有化合物がエッチング剤組成に自由フッ化物を寄与することが必要である。フッ化物含有化合物がエッチング剤組成に少なくとも約8ppm、最大約12ppmのフッ化水素酸の等価物を寄与することができることが望ましい。本発明の好ましい組成は約8重量パーセントの硫酸、および約1.5重量パーセントの過酸化水素を含み、残余が実質的に水である水溶液であり、より好ましくは約10ppmのフッ化物含有化合物、好ましくはフッ化水素酸、を含む。この組成は約35°Cの温度で用いられることが好ましい。本発明の別のより好ましい組成は、約9重量パーセントの硫酸、および約4重量パーセントの過酸化水素を含み、残余が実質的に水である水溶液であり、より好ましくは約10ppmのフッ化物含有化合物、好ましくはフッ化水素酸、を含む。この組成は約35°Cの温度で用いられることが好ましく、厚くてより頑固な側壁ポリマを除去するのに特に好ましい。本発明のより好ましい更に別の組成は、約5重量パーセントの硫酸、約12重量パーセントの過酸化水素、および約10ppmのフッ化水素酸の水溶液である。使用される水は脱イオン水であるのが好ましい。

【0015】本発明のこれらのエッチング剤組成は、硫酸水溶液例えば98重量パーセント溶液と、過酸化水素水溶液例えば30重量パーセント溶液と、フッ化水素酸水溶液例えば49重量パーセント溶液とを混合し、これらの溶液を所望のパーセントの硫酸、過酸化水素、およびフッ化水素酸を与えるような量の水を加えることによって作ることができる。

【0016】オゾンを含む組成は所望量の硫酸および水を含む組成の水溶液にオゾン・ガスを吹き込むか、または水の中に膜を通してオゾン・ガスを拡散し、それから硫酸を水に加えるか、或いはその他の適当な方法で作ることができる。

【0017】本発明のエッチング剤組成は反応性イオン・エッチングの後に残存する側壁ポリマ残留物を除去

し、また埋め込まれた塩素をすべて除去する。本発明のエッチング剤組成はバイアから酸素、炭素、シリコン、および下にある導電性材料を含むその他の残留物を除去するが、これらに限らずその他の材料も除去する。更に、本発明のエッチング剤組成は、ただだかアルミニウム／銅の線を中程度にエッチするだけである。フッ化水素酸はアルミニウム／銅をエッチすることが知られているので、エッチング溶液中の量は少量でなければならない。本発明のエッチング溶液中のフッ化水素酸の量が少量に保たれるならば（約40ppm以下）、アルミニウム／銅に与えるフッ化水素酸の有害な影響の可能性は最小となる。殆どの場合、タングステン・スタッドの近くでさえもアルミニウムのいかなる局部的エッチングの証拠も観察されていない。タングステンは、従来のクロム酸／硝酸浴を用いた場合、アルミニウムをエッチする際に触媒として働くように思われる。これらは化学的機械的研磨ステップおよびその他のクリーニング処理ステップの後に残留物を除去しクリーニングするためにも用いることができる。

【0018】本発明のエッチング剤組成は、その後の腐食に対する不動態化層として働くアルミニウムの初期の先天的な酸化物を形成する結果をも生む。例えば、約2.0重量パーセントの硫酸、約1.0重量パーセントの過酸化水素および約10ppmのフッ化水素酸を含むエッチング剤組成を約35°Cで用いると、オーガ・スペクトルスコープで計測して30オングストロームの厚みの酸化物が得られる。

【0019】組成成分の上に述べた相対的量はポリマ残留物の再付着を防止する傾向を持つ。これはエッチング剤のpHを、アルミニウム酸化物種のゼータ電位の電荷と基体のシリコン酸化物表面とが表面同士の間で反発作用を生じるようにすることにより生じる。所望のpHは上述の成分の量を観察することによって得られる。ゼータ電位は表面と溶液中のイオン、主として水素および水酸化物、との相互作用によって表面に生じる誘起電荷を*

硫黄／過酸化物によるAl/Cuのエッチング率
Al/Cuサンプルのエッチング率（重量測定）

硫黄 (%)	過酸化物 (%)	エッチング率 (Å/分)	温度 (°C)
2.5	2.5	51/116	35/45
2.5	5.0	57/109	35/45
5.0	2.5	68/148	35/45
5.0	5.0	59/136	35/45
7.5	5.0	78	35
7.5	7.5	77	35

エッチング率は温度と共に増大する。

【0024】次の表2は本発明のエッチング剤組成を用いた場合の0.5%の銅を含むアルミニウム合金の種々のエッチング率を示す。表2におけるパーセンテージ

*反映する。ある溶液pHにおいて正味の表面電荷はゼロとなり、これはシリカに対して約pH2ないし3、アルミナに対して約pH9ないし10で生じる。pHがゼロ電荷の此の点よりも小さいときには表面上の電荷は正となる。酸媒体中で除去されるポリマ残留物の場合、酸化されたアルミニウム表面またはシリカ誘電体材料上の残留物の再付着傾向は減少する。これはどの表面も同じ極性の電荷を持ち、ゼータ電位も同じ極性となるからである。本発明において採用される濃度（100ppm以下）のHF酸は、結果的に得られるエッチング溶液のpHに有意な変化をもたらさない。

【0020】本発明のエッチング剤は、ポリマまたはバイア残留物を除去しようとする場所で基体に任意公知の方法、例えば、浴に浸すか、アルミニウム銅の線をその上に有する基体またはシリコン・ウエハーに組成物をスプレーするか、等により接触させるのに用いることができる。典型的には、組成物は約25ないし95°C、好ましくは約30ないし50°Cの温度で、約1ないし8分（典型的には約2分）の間スプレーされる。これに続いてウエハーは脱イオン水でリンスされ、その後乾燥されることができる。

【0021】本発明のプロセスは、アルミニウム／銅の側壁ポリマ残留物と共に塩素が埋め込まれた材料を除去することもできる。本発明により達成されるアルミニウム／銅の外形は従来のものより平滑であり、タングステン・スタッドの近くのアルミニウム／銅の線を電気化学的にエッチしたりエッチングを早めたりすることが実質上ない。

【0022】次の表1は本発明のエッチング剤組成を用いた場合のアルミニウム／銅の種々のエッチング率を示す。表1におけるパーセンテージは、98重量パーセントのH₂SO₄および30重量パーセントのH₂O₂（残量はH₂O）に対する体積パーセントである。

【0023】

【表1】

※は、98重量パーセントのH₂SO₄および30重量パーセントのH₂O₂（残量はH₂O）に対する体積パーセントである。

【0025】

* * 【表2】

硫黄／過酸化水素／フッ化水素によるAl／Cuのエッチング率
(重量測定)

HF (ppm)	エッチング率 (Å/分)
0	18
10	69
20	107
30	173

エッチング率は約35°Cにおいて30分のプロセス時間でエッチされたAl／Cuの総量を測定することにより評価された。表2をもたらすのに用いられた溶液は約9重量パーセントの硫酸、および4重量パーセントの過酸化水素を含み、表の第1列に示された量のフッ化水素酸がこれに添加され、残余が実質的に水であった。

【0026】表1および表2において上に示したパーセンテージは例示的なものに過ぎず、本発明の範囲内でその他のものを同様に用いることができる。測定されたエッチング率はプロセス時間にわたってエッチされたAl／Cuの総量を平均することによって評価された。本明※20

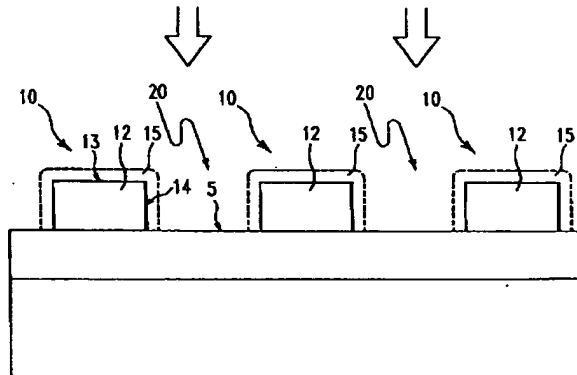
10※細書の開示において本発明の好適な実施例だけが示され、説明されたが、上に述べたように、本発明は種々の組合せおよび環境で使用でき、本明細書に記載された本発明の概念の範囲内で変更または修正されうるものである。

【図面の簡単な説明】

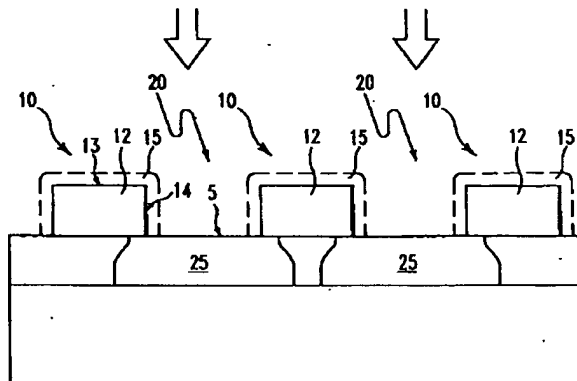
【図1】 本発明が解決しようとする問題を示す半導体デバイスの部分の断面図である。

【図2】 本発明が解決しようとする問題を示す半導体デバイスの部分の断面図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 デビッド・リー・ラス
アメリカ合衆国12582、ニューヨーク州ス
トームヴィレ、リッター・ロード 14

(72)発明者 ラビクマール・ラマチャンドラン
アメリカ合衆国12508、ニューヨーク州ビ
ーカン、ハドソン・ビュー・ドライブ 9

First Hit☐ **Generate Collection**

L5: Entry 20 of 25

File: JPAB

Sep 7, 1999

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11243085 A

TITLE: ETCHING AGENT COMPOSITION

Abstract Text (1):

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively eliminate polymer and via residues from a substrate or a conductive material by setting etching agent composition to solution containing sulfuric acid of specific wt.%, hydrogen peroxide of specific wt.% or ozone of specific ppm, and hydrofluoric acid of specific ppm.

Abstract Text (2):

SOLUTION: Etching agent composition is set to solution containing sulfuric acid of approximately 0.01-approximately 15 wt.%, hydrogen peroxide of approximately 0.01-approximately 20 wt.%, hydrofluoric acid of approximately 0.1-approximately 100 ppm or ozone of approximately 1-approximately 30 ppm, and residues being substantially equal to water. The etching agent composition is made by mixing sulfuric acid solution such as solution of 98 wt.%, hydrogen peroxide solution such as solution of 30 wt.%, and hydrofluoric acid solution such as solution of 49 wt.% together, and by adding water where the sulfuric acid, hydrogen peroxide, and hydrofluoric acid of desired percents are given.